



FLUORENE-BASED COMPOUND AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE USING THE SAME

Patent number: JP2005290000
Publication date: 2005-10-20
Inventor: HWANG SEOK-HWAN; LEE SEOK-JONG; KIM YOUNG-KOOK; YANG SEUNG-GAK; KIM HEE-YEON
Applicant: SAMSUNG SDI CO LTD
Classification:
- international: **C07D209/82; C07F5/02; C07F9/02; C09K11/06; H05B33/14; C07D209/00; C07F5/00; C07F9/00; C09K11/06; H05B33/14; (IPC1-7): C07D209/86; C07D209/88; C07D401/12; C07D403/12; C07D403/14; C07F5/02; C07F9/572; C09K11/06; H05B33/14; H05B33/22**
- european:
Application number: JP20050106551 20050401
Priority number(s): KR20040022877 20040402

Also published as:

 US2005221124 (A1)
 CN1702065 (A)

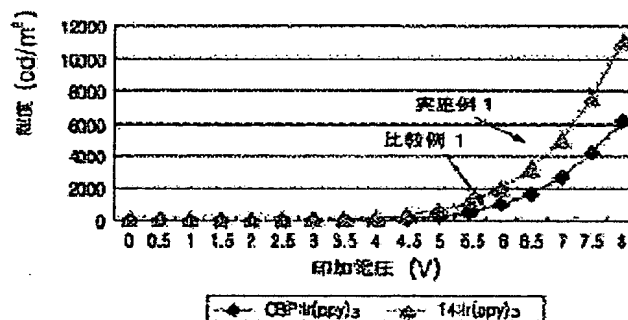
Report a data error here

Abstract of JP2005290000

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electroluminescent compound having at least one fluorene structure and at least one carbazole structure.

SOLUTION: This organic electroluminescent compound has excellent electrical characteristics, light emitting property and high charge transportability. Therefore, the compound is useful as a host material suitable for fluorescent and phosphorescent dopants of all colors including red, green, blue, white, etc., and also as a charge transport material. Since the compound has superior current density, it is possible to produce an organic electroluminescent device having a high efficiency, low voltage, high luminance and long lifetime.

COPYRIGHT: (C)2006,JPO&NCIPI



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(51) Int. Cl. ⁷

C 0 7 D 209/86
C 0 7 D 209/88
C 0 7 D 401/12
C 0 7 D 403/12
C 0 7 D 403/14

F I

C 0 7 D 209/86 C S P
C 0 7 D 209/88
C 0 7 D 401/12
C 0 7 D 403/12
C 0 7 D 403/14

テーマコード(参考)

3 K 0 0 7
4 C 0 6 3
4 C 2 0 4
4 H 0 4 8
4 H 0 5 0

審査請求 有 請求項の数12 O L (全30頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-106551 (P2005-106551)
(22) 出願日 平成17年4月1日 (2005.4.1)
(31) 優先権主張番号 10-2004-0022877
(32) 優先日 平成16年4月2日 (2004.4.2)
(33) 優先権主張国 韓国(KR)

(71) 出願人 590002817
三星エスディアイ株式会社
大韓民国京畿道水原市靈通区▲しん▼洞 5
7 5 番地
(74) 代理人 100072349
弁理士 八田 幹雄
(74) 代理人 100110995
弁理士 奈良 泰男
(74) 代理人 100114649
弁理士 宇谷 勝幸
(72) 発明者 黄 ▲てつ▼ 煥
大韓民国京畿道水原市靈通区▲しん▼洞 5
7 5 番地 三星エスディアイ株式会社内

最終頁に続く

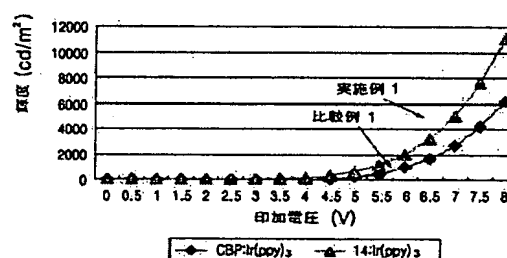
(54) 【発明の名称】 フルオレン系化合物、及びそれを利用した有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】 一つ以上のフルオレン構造と、少なくとも一つ以上のカルバゾール構造とを有する有機電界発光化合物を提供する。

【解決手段】 優秀な電気的特性、発光特性及び高い電荷輸送能力を有しているので、赤色、緑色、青色、白色などのあらゆるカラーの蛍光と燐光ドーパントに適したホスト物質、及び電荷輸送物質として有用な有機電界発光化合物である。これにより、非常に優れた電流密度の特性に基づいて、高効率、低電圧、高輝度、長寿命の有機電界発光素子を製作できる。

【選択図】 図2

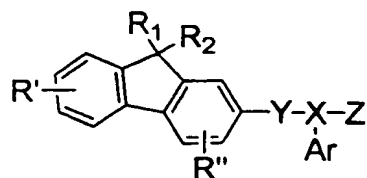


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化学式 1 で示されることを特徴とするフルオレン系化合物：

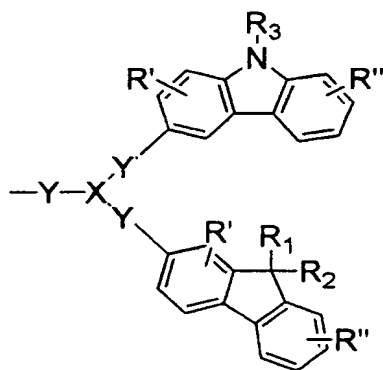
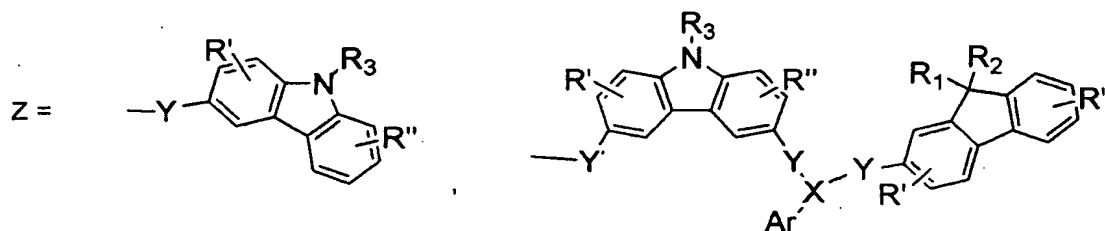
【化 1】



(化学式 1)

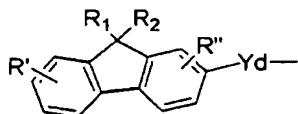
ただし、式中、

【化 2】



Z は、上記のように 3 種から選択されたいずれか 1 種であり、Ar は、互いに独立的に置換、または非置換のアリール基、または下記構造式で示される基であり、

【化 3】



X は、窒素 (N)、ホウ素 (B) またはリン (P) を表し、

Y は、互いに独立的に単結合を意味するか、または $C_1 - C_3$ の置換または非置換のアルキレン基、 $C_6 - C_3$ の置換または非置換のアリレン基、 $C_4 - C_3$ の置換または非置換のヘテロ環基を表し、

R_1 、 R_2 、 R_3 は、互いに独立的に水素、 $C_1 - C_3$ の置換または非置換のアルキル基、 $C_6 - C_3$ の置換または非置換のアリール基、 $C_4 - C_3$ の置換または非置換のヘテロ環基、または $C_6 - C_3$ の置換または非置換の縮合多環基を表し、 R_1 、 R_2 、 R_3 のうち、互いに隣接した基は、結合して飽和または不飽和の炭素環を形成し、

R' 及び R'' は、互いに独立的に水素、ヒドロキシ基、 $C_1 - C_3$ の置換または非置換のアルキル基、 $C_6 - C_3$ の置換または非置換のアリール基よりなる群から選択される。

【請求項 2】

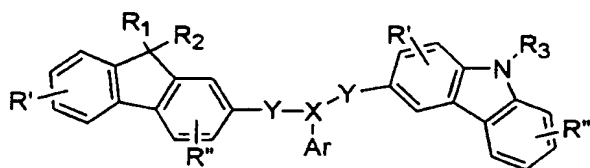
前記化学式 1 で A r は、

フェニル基、低級アルキルフェニル基、低級アルコキシフェニル基、シアノフェニル基、フェノキシフェニル基、ハロフェニル基、ナフチル基、低級アルキルナフチル基、低級アルコキシナフチル基、シアノナフチル基、ハロナフチル基、フルオレニル基、カルバゾリル基、低級アルキルカルバゾリル基、ビフェニル基、低級アルキルビフェニル基、低級アルコキシビフェニル基、チオフェニル基、フェナントレニル基、インドリル基、ピリジル基のうち選択されたアリール基、または前記アリール基に、1 ないし 3 の低級アルキル基、低級アルコキシ、シアノ、フェノキシ、フェニル、またはハロゲン原子が置換した基であることを特徴とする請求項 1 に記載のフルオレン系の化合物。

【請求項 3】

10

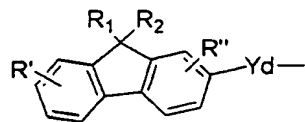
前記化合物が、下記化学式 2 で示される化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のフルオレン系化合物：



(化学式 2)

ただし、式中、A r は、互いに独立的に置換、または非置換のアリール基、または下記構造式で示される基であり、

【化 5】



X は、N、B または P を表し、

Y 及び Y d は、互いに独立的に単結合を意味するか、または C₁ - C₃ の置換または非置換のアルキレン基、C₆ - C₃ の置換または非置換のアリーレン基、C₄ - C₃ の置換または非置換のヘテロ環を表し、

30

R₁、R₂、R₃ は、互いに独立的に水素、C₁ - C₃ の置換または非置換のアルキル基、C₆ - C₃ の置換または非置換のアリール基、C₄ - C₃ の置換または非置換のヘテロ環基、または C₆ - C₃ の置換または非置換の縮合多環基を表し、R₁、R₂、R₃ のうち、互いに隣接した基は、結合して飽和または不飽和の炭素環を形成し、

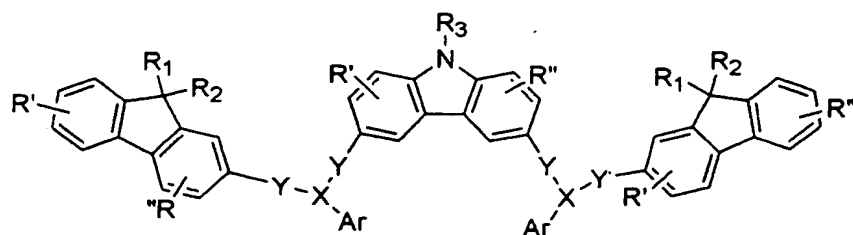
R' 及び R'' は、互いに独立的に水素、ヒドロキシ基、C₁ - C₃ の置換または非置換のアルキル基、C₆ - C₃ の置換または非置換のアリール基よりなる群から選択される。

【請求項 4】

前記化合物が、下記化学式 3 で示される化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のフルオレン系化合物：

40

【化 6】



(化学式 3)

ただし、式中、R₁、R₂、R₃、R'、R''、X、Y、A r は、請求項 1 で定義され

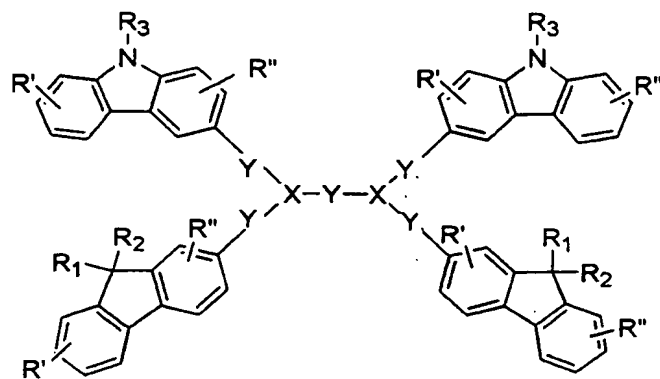
50

た通りである。

【請求項 5】

前記化合物が、下記化学式 4 で示される化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のフルオレン系化合物：

【化 7】



(化学式 4)

10

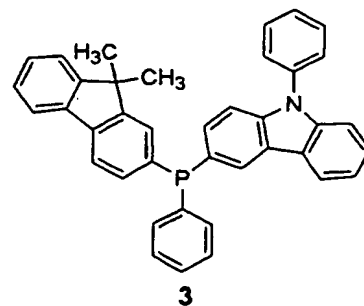
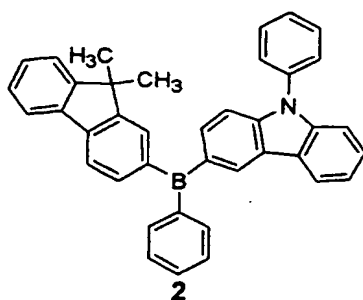
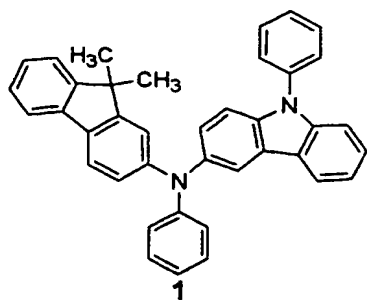
ただし、式中、R₁、R₂、R₃、R'、R''、X、Y、Ar は、請求項 1 で定義された通りである。

【請求項 6】

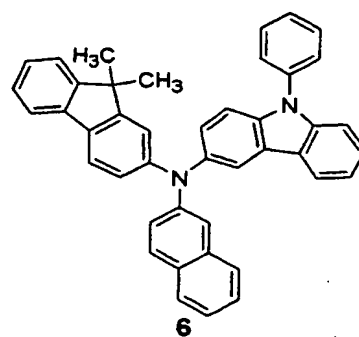
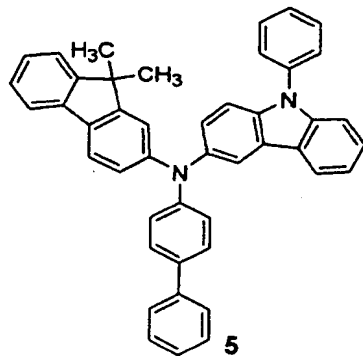
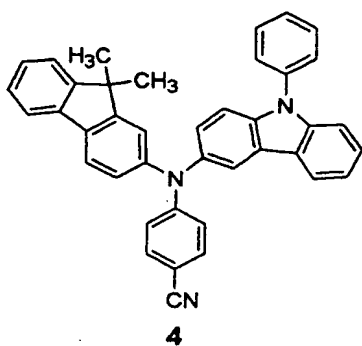
20

前記化合物が、下記構造式で示される化合物のうちから選択されたいずれかの化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のフルオレン系化合物。

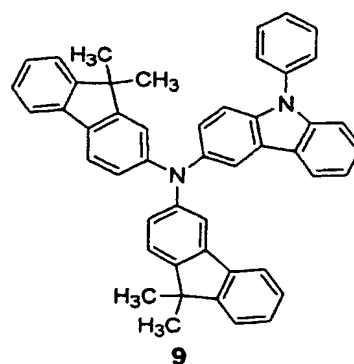
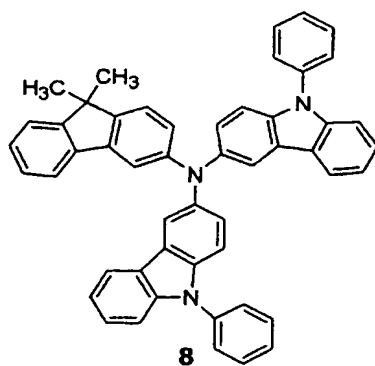
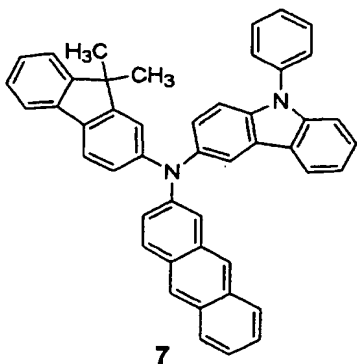
【化 8】



10

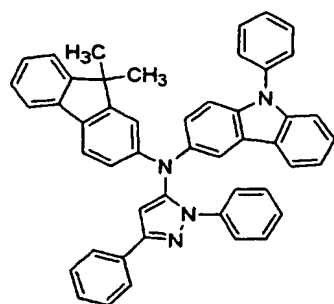


20

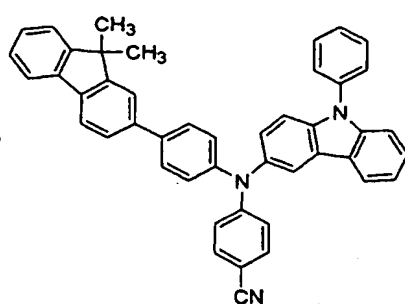


30

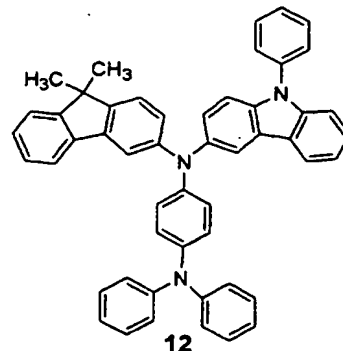
【化 9】



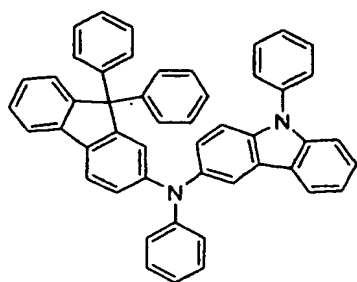
10



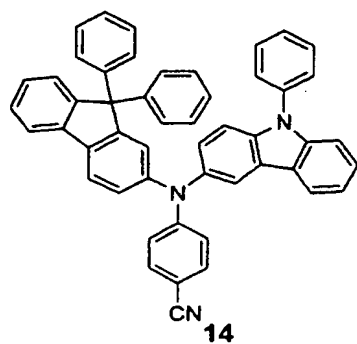
11



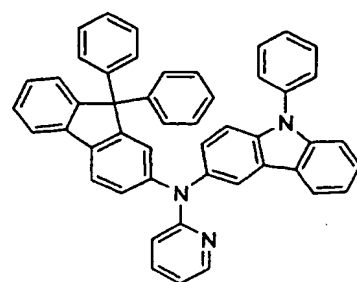
12



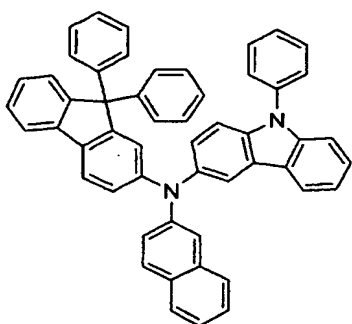
13



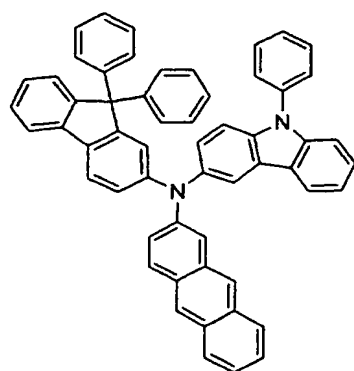
14



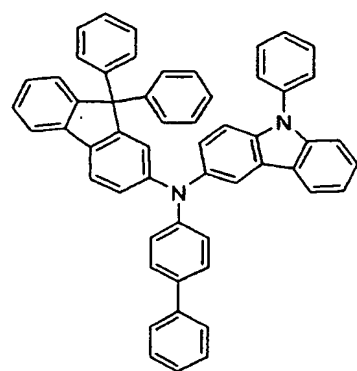
15



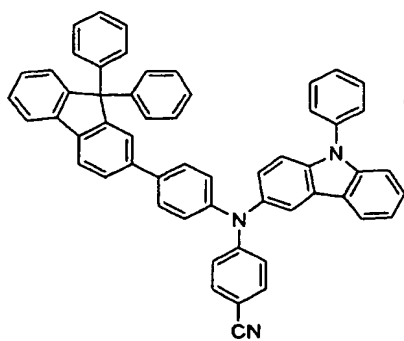
16



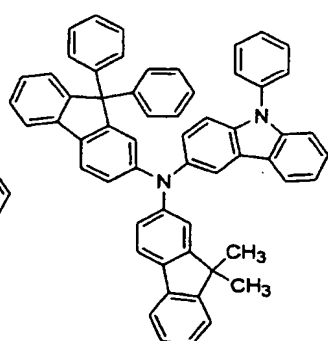
17



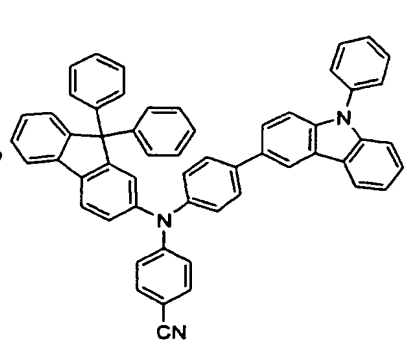
18



19



20



21

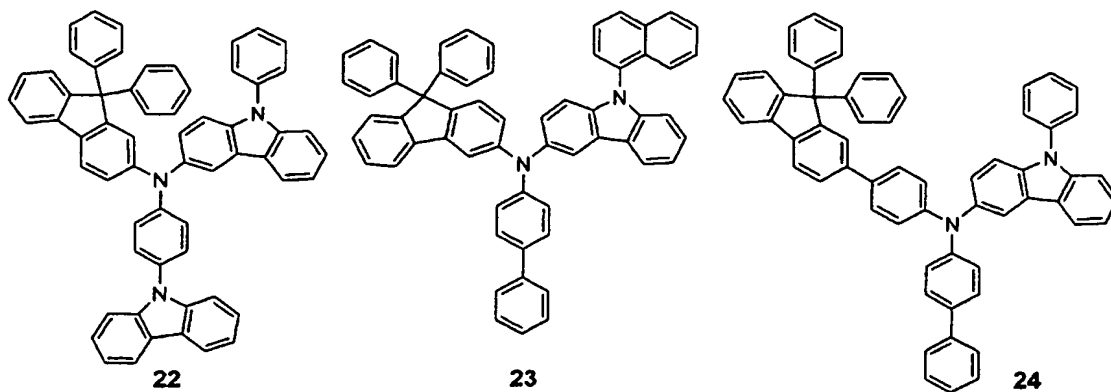
10

20

30

40

【化 1 0】

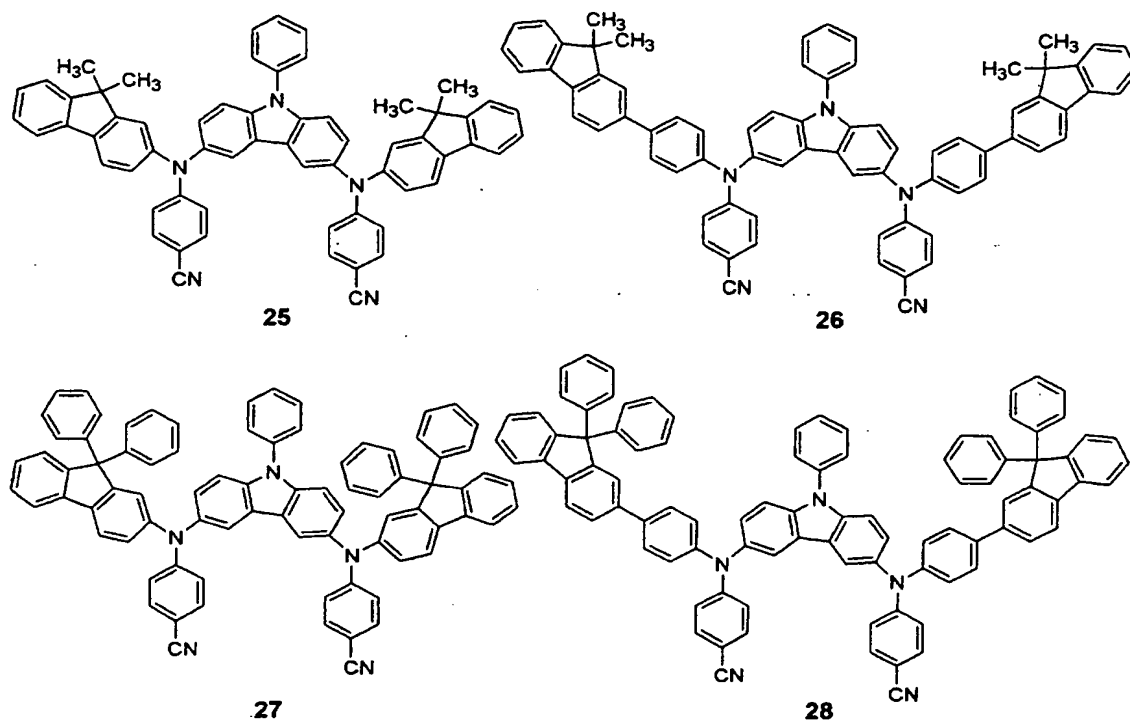


10

【請求項 7】

前記化合物が、下記構造式で示される化合物のうちから選択されたいずれかの化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のフルオレン系化合物。

【化 1 1】



20

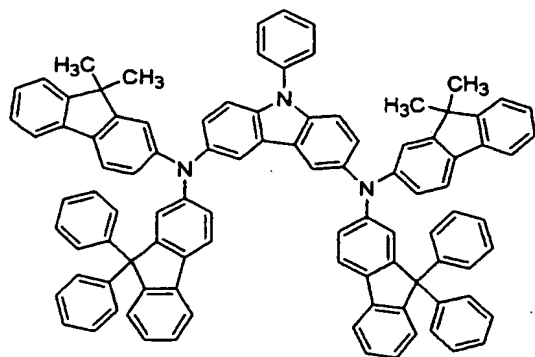
30

【請求項 8】

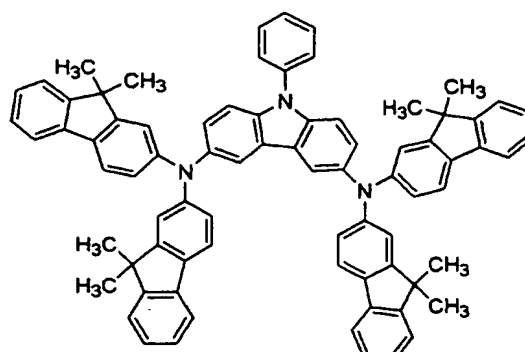
前記化合物が、下記構造式で示される化合物のうちから選択されたいずれかの化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のフルオレン系化合物。

40

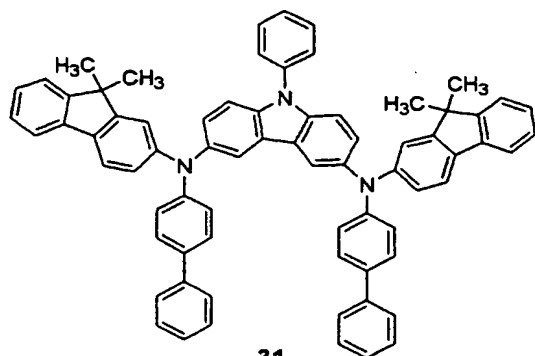
【化 1 2】



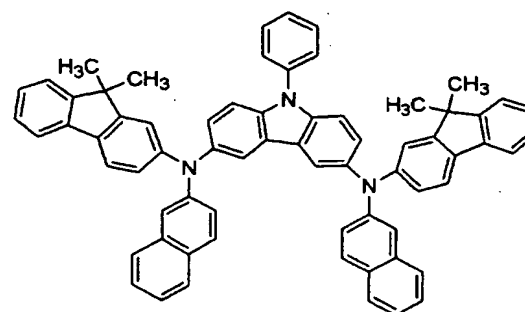
29



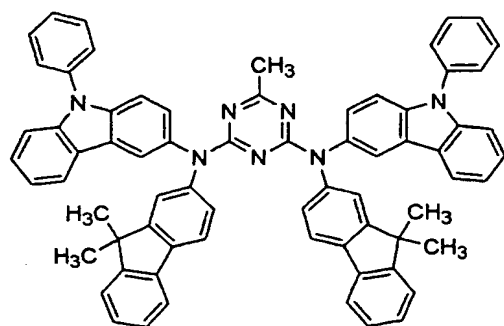
30



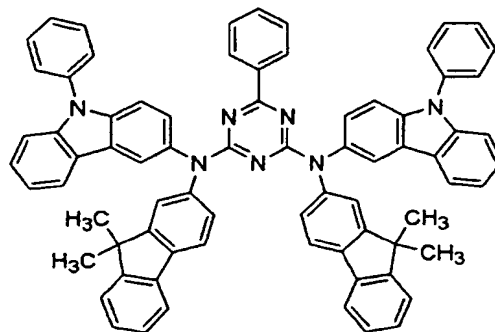
31



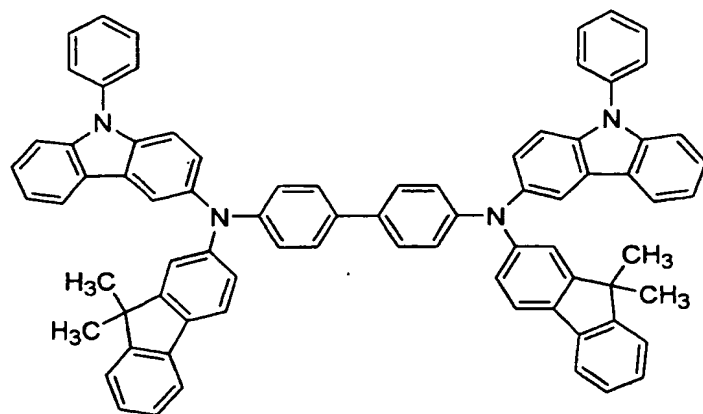
32



33



34



35

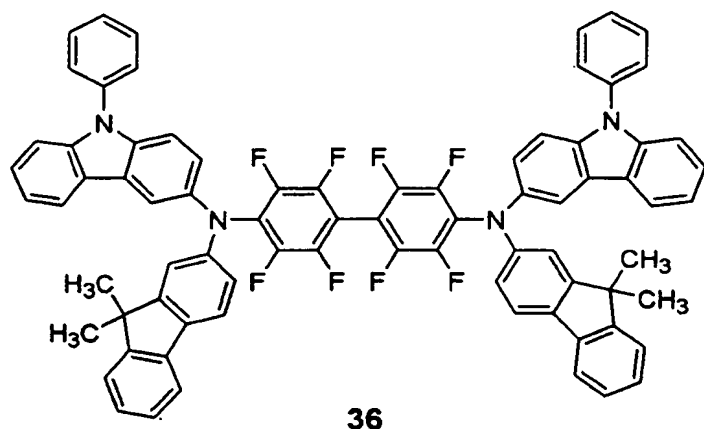
10

20

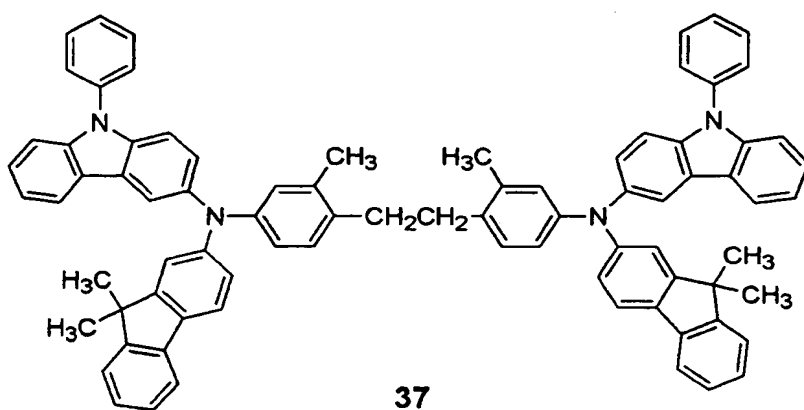
30

40

【化 1 3】



10



20

【請求項 9】

一対の電極と、それらの間に介在する有機膜とを含む有機電界発光素子において、
前記有機膜が、請求項 1 ないし 8 のうちから選ばれたいずれか 1 項に記載のフルオレン系化合物を含むことを特徴とする有機電界発光素子。

30

【請求項 10】

前記有機膜が、発光層、正孔注入層、及び正孔輸送層のうちから選択された一層以上であることを特徴とする請求項 9 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 11】

前記有機膜が、発光層であることを特徴とする請求項 9 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 12】

前記フルオレン系化合物が、青色、緑色、赤色の蛍光及び燐光ドーパントの蛍光、及び燐光ホストまたは青色蛍光ドーパントに使われてなることを特徴とする請求項 11 に記載の有機電界発光素子。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フルオレン系化合物及びそれを利用した有機電界発光素子に係り、特に、少なくとも一つ以上のフルオレン誘導体と、少なくとも一つ以上のカルバゾール誘導体とを有する新規な構造の有機電界発光化合物と、それらの化合物を含む有機発光層及び／または正孔輸送層を採用した有機電界発光素子とに関する。

【背景技術】

【0002】

一般的な有機電界発光 (EL) 素子は、基板の上部にアノードが形成されており、その

50

アノードの上部に、正孔輸送層 (Hole Transport Layer: HTL)、発光層 (Emission Layer: EML)、電子輸送層 (Electron Transport Layer: ETL) 及びカソードが順次に形成されている構造を有する。ここで、HTL、EML 及び ETL は、有機化合物からなる有機薄膜である。

【 0 0 0 3 】

前述した構造を有する有機 EL 素子の駆動原理は、次の通りである。前記アノード及びカソードの間に電圧を印加すれば、アノードから注入された正孔は、HTL を経由して EML に移動する。一方、電子は、カソードから ETL を経由して EML に注入され、EML 領域でキャリアが再結合して、エキシトンを生じさせる。このエキシトンが励起状態から基底状態に変化し、これにより、EML の蛍光性分子が発光することによって、画像が形成される。この際、励起状態が一重項の励起状態を通じて基底状態になりつつ発光することを「蛍光」といい、三重項の励起状態を通じて基底状態になりつつ発光することを「燐光」とする。蛍光の場合、一重項の励起状態の確率が、25% (三重項状態の 7.5%) であり、発光効率の限界がある一方、燐光を使用すれば、三重項の 75% と一重項の励起状態の 25% まで利用できるの、理論的には、内部量子効率 100% まで可能である。

【 0 0 0 4 】

燐光を利用した有機 EL 素子として、スピン・軌道の結合が大きい Ir、Pt のような重い元素を中心に有する燐光色素である、Ir (ppy)₃ と PtOEP とをドープメントとして使用して、三重項の状態 (燐光) でも効果的に発光させることによって、緑色と赤色の高効率の有機 EL 素子が開発された。この際、ホストとして CBP (4, 4'-N, N'-ジカルバゾールビフェニル) を使用した。

【 0 0 0 5 】

しかし、前記有機 EL 素子の寿命が 150 時間以下と短いので、商業的な使用側面で見ると、不十分である。その原因は、CBP のガラス転移温度が 110℃ 以下と低く、結晶化が起こり易いためである。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

本発明が解決しようとする課題は、電気的な安定性と高い電荷輸送能力とを有し、ガラス転移温度が高く、結晶化を防止でき、赤色、緑色、青色、白色のあらゆるカラーの蛍光と燐光ドープメントに適したホスト物質を提供するところにある。

【 0 0 0 7 】

本発明が解決しようとする他の課題は、前記物質を利用した有機膜を採用することによって、効率、電圧、輝度及び寿命特性が向上した有機 EL 素子を提供するところにある。

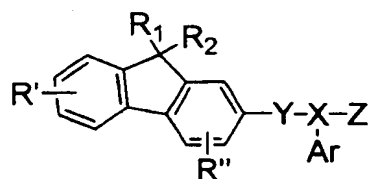
【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

前記課題を解決するために、本発明では、下記化学式 1 で示されるフルオレン系化合物を提供する。

【 0 0 0 9 】

【化 1】



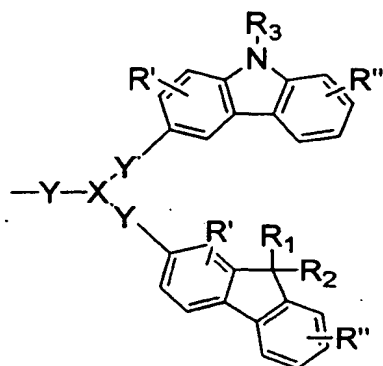
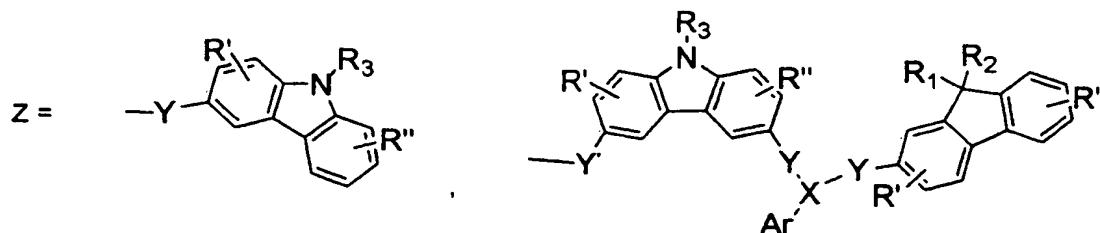
(化学式 1)

【 0 0 1 0 】

ただし、式中、

【 0 0 1 1 】

【化 2】



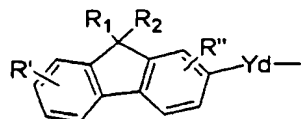
10

【 0 0 1 2 】

Zは、上記のように3種のうちから選択された1種であり、Arは、互いに独立的に置換、または非置換のアリール基、または下記構造式で示される基であり、

【 0 0 1 3 】

【化 3】



20

【 0 0 1 4 】

Xは、窒素（N）、ホウ素（B）またはリン（P）を表し、Yは、互いに独立的に単結合を意味するか、またはC₁-C₃の置換または非置換のアルキレン基、C₆-C₃の置換または非置換のアリーレン基、C₄-C₃の置換または非置換のヘテロ環基を表し、R₁、R₂、R₃は、互いに独立的に水素、C₁-C₃の置換または非置換のアルキル基、C₆-C₃の置換または非置換のアリール基、C₄-C₃の置換または非置換のヘテロ環基、またはC₆-C₃の置換または非置換の縮合多環基を表し、R₁、R₂、R₃のうち、互いに隣接した基は、結合して飽和または不飽和の炭素環を形成し、R'及びR''は、互いに独立的に水素、ヒドロキシ基、C₁-C₃の置換または非置換のアルキル基、C₆-C₃の置換または非置換のアリール基よりなる群から選択される。

30

【 0 0 1 5 】

前記他の課題を解決するために、本発明では、一対の電極と、それらの間に介在する有機膜とを含む有機EL素子において、前記有機膜が、前述したフルオレン系化合物を含むことを特徴とする有機EL素子からなる。

40

【 0 0 1 6 】

前記フルオレン系化合物は、青色、緑色、赤色の蛍光及び燐光ドーパントの蛍光、及び燐光ホストまたは青色蛍光ドーパントとして使われる。

【発明の効果】

【 0 0 1 7 】

本発明による化学式1で示される化合物は、一つ以上のフルオレン誘導体と、少なくとも一つ以上のカルバゾール誘導体とを側鎖として有する有機発光化合物である。また、前

50

記化合物は、優れた電気的特性、発光特性及び高い電荷輸送能力を有しているので、赤色、緑色、青色、白色などのあらゆるカラーの蛍光と燐光ドーパントに適したホスト物質、青色蛍光ドーパント物質及び電荷輸送物質として有用であり、このような化合物を利用した有機膜を採用する場合、既存物質に比べてはるかに優れた電流密度の特性に基づいて、高効率、低電圧、高輝度、長寿命の有機EL素子を製作できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0019】

本発明の化学式1で示されるフルオレン系化合物は、硬い (r i g i d) カルバゾール基を構造中に有するので、ガラス転移点や融点が高い。したがって、EL時における有機膜のうち、有機膜の間及び／または有機膜と金属電極との間で発生する熱に対する耐熱性、及び高温環境下での耐性が向上するので、それらの化合物を有機EL素子のHTLや発光物質、EMLのホスト物質として使用した場合、高い発光輝度を表し、長時間発光させる時にも有利である。特に、分子内に、このカルバゾール基を2つ以上有する化合物は、硬いカルバゾール基が2つ以上であるので、前記効果をさらに向上させうる。また、このカルバゾール基は、一重項の励起状態から三重項の励起状態へのエネルギー転移を向上させるため、この化合物を緑色、赤色の燐光ドーパントの燐光ホストとして使用する場合、ホストから燐光ドーパントへのエネルギー転移が円滑に進められるので、高輝度、高効率の有機EL素子を得ることができる。

【0020】

また、化学式1で示されるフルオレン系化合物において、分子内にフルオレン構造を有しており、このフルオレン誘導体は、一重項の転移を円滑にするため、EMLとして使用する場合、蛍光強度の向上によって高い発光輝度を表し、蛍光、燐光ドーパントのホストとして使われる場合にも、ドーパントへのエネルギー転移量を増加させて、高い発光輝度を表す。

【0021】

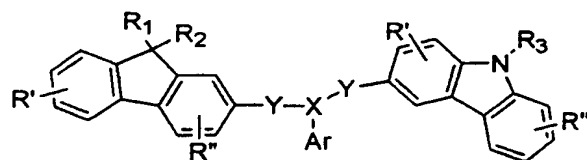
本発明の化学式1で示されるフルオレン系化合物は、発光物質、正孔輸送物質、または正孔注入物質として利用できる。

【0022】

前記化学式1で示されるフルオレン系化合物としては、下記化学式2ないし4で示される化合物が挙げられる。

【0023】

【化4】



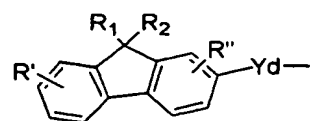
(化学式2)

【0024】

ただし、式中、Arは、互いに独立的に置換、または非置換のアリール基、または下記構造式で示される基であり、

【0025】

【化5】



【0026】

20

30

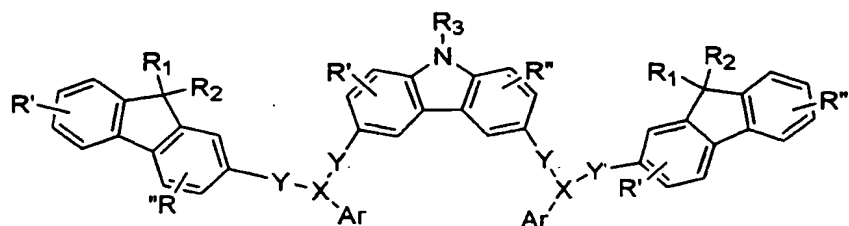
40

50

Xは、N、BまたはPを表し、Y及びYdは、互いに独立的に単結合を意味するか、またはC₁-C₃。の置換または非置換のアルキレン基、C₆-C₃。の置換または非置換のアリーレン(arylene)基、C₄-C₃。の置換または非置換のヘテロ環基を表し、R₁、R₂、R₃は、互いに独立的に水素、C₁-C₃。の置換または非置換のアルキル基、C₆-C₃。の置換または非置換のアリール基、C₄-C₃。の置換または非置換のヘテロ環基、またはC₆-C₃。の置換または非置換の縮合多環基を表し、R₁、R₂、R₃のうち、互いに隣接した基は、結合して飽和または不飽和の炭素環を形成し、R'及びR''は、互いに独立的に水素、ヒドロキシ基、C₁-C₃。の置換または非置換のアルキル基、C₆-C₃。の置換または非置換のアリール基よりなる群から選択される。

【0027】

【化6】



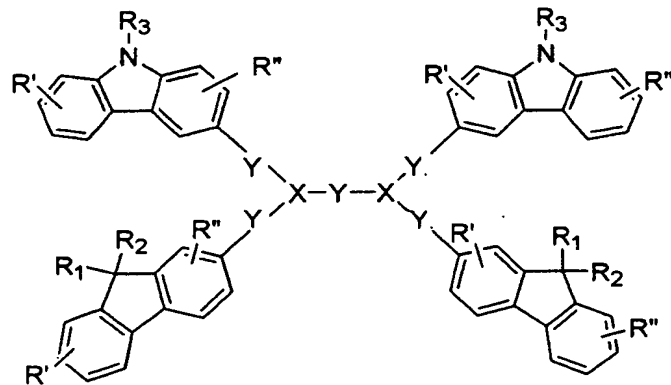
(化学式3)

【0028】

ただし、式中、R₁、R₂、R₃、R'、R''、X、Y、Arは、前述した通りである。

【0029】

【化7】



(化学式4)

【0030】

ただし、式中、R₁、R₂、R₃、R'、R''、X、Y、Arは、前述した通りである。

【0031】

前記化学式のうち、Arは、置換または非置換のアリール基であって、フェニル基、エチルフェニル基、エチルピフェニル基、o-、m-及びp-フルオロフェニル基、ジクロロフェニル基、ジシアノフェニル基、トリフルオロメトキシフェニル基、o-、m-、及びp-トリル基、o-、m-及びp-クメニル基、メシチル基、フェノキシフェニル基、(α, α-ジメチルベンゼン)フェニル基、(N, N'-ジメチル)アミノフェニル基、(N, N'-ジフェニル)アミノフェニル基、ペンタレニル基、インデニル基、ナフチル基、メチルナフチル基、アントラセニル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、アセナフチレニル基、フェナレニル基、フルオレニル基、アントラキノリル基、メチルアントリル基、フェナントリル基、トリフェニレン基、ピレニル基、クリセニル基、エチル-クリセニル基、ピセニル基、ペリレニル基、クロロペリレニル基、ペンタフェニル基、ペンタセニ

10

20

30

40

50

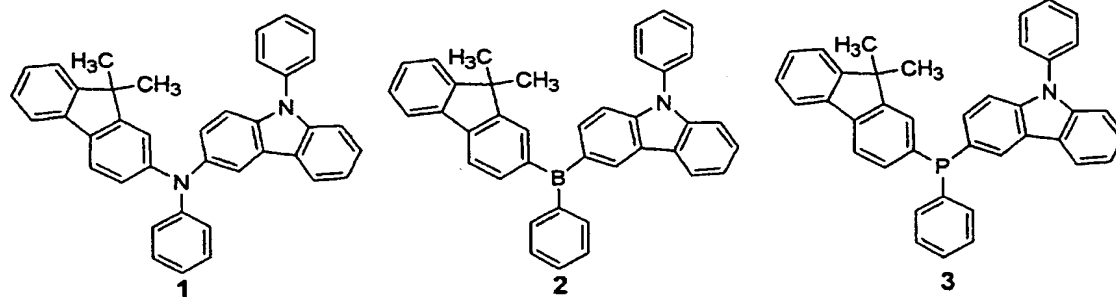
ル基、テトラフェニレニル基、ヘキサフェニル基、ヘキサセニル基、ルビセニル基、コロネリル基、トリナフチレニル基、ヘプタフェニル基、ヘプタセニル基、ピラントレニル基、オーバレニル基、カルバゾリル基などを挙げることができる。望ましくは、フェニル基、低級アルキルフェニル基、低級アルコキシフェニル基、シアノフェニル基、フェノキシフェニル基、ハロフェニル基、ナフチル基、低級アルキルナフチル基、低級アルコキシナフチル基、シアノナフチル基、ハロナフチル基、フルオレニル基、カルバゾリル基、低級アルキルカルバゾリル基、ビフェニル基、低級アルキルビフェニル基、低級アルコキシビフェニル基、チオフェニル基、インドリル基、またはピリジル基であり、前記低級アルキル及び低級アルコキシの炭素数は、1ないし5であることが望ましい。前記Arのより望ましい例としては、フルオレニル基、カルバゾリル基、フェニル基、ナフチル基、フェナントレニル基から選択される1ないし3環のアリール基、または炭素数1-3の低級アルキル、炭素数1-3の低級アルコキシ、シアノ、フェノキシ、フェニルまたはハロゲン原子が1ないし3個、望ましくは、1つが置換したアリール基などを挙げることができる。

【0032】

前記化学式2ないし4で示される化合物の具体例として、下記化学式で示される化合物が挙げられる。

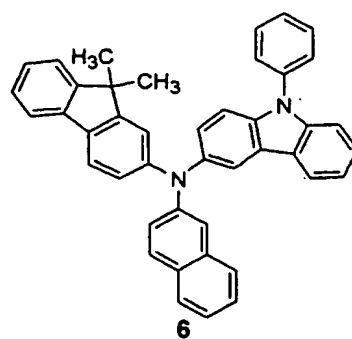
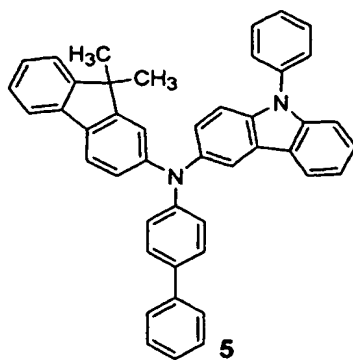
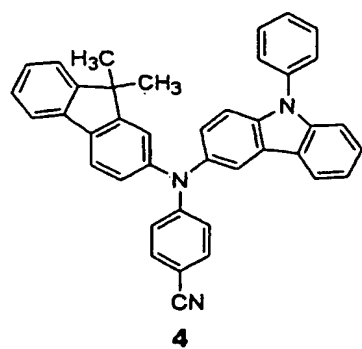
【0033】

【化8】

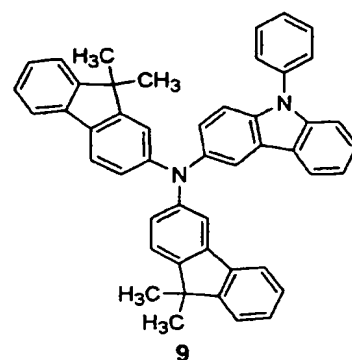
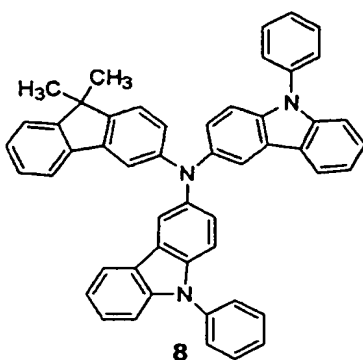
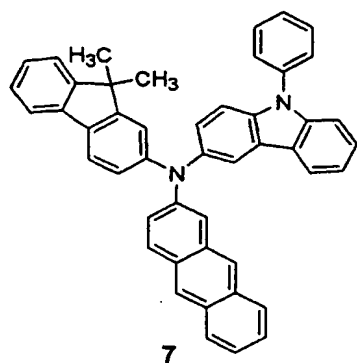


【0034】

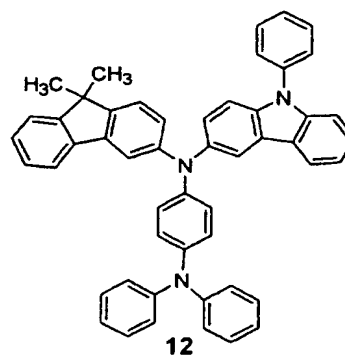
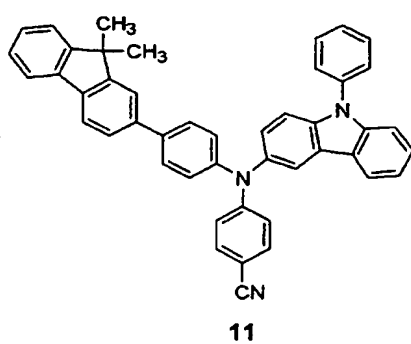
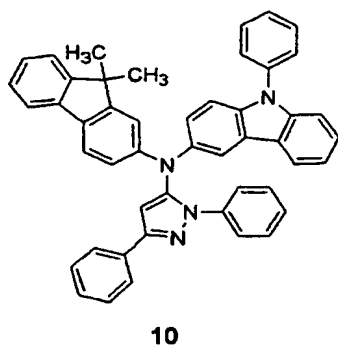
【化 9】



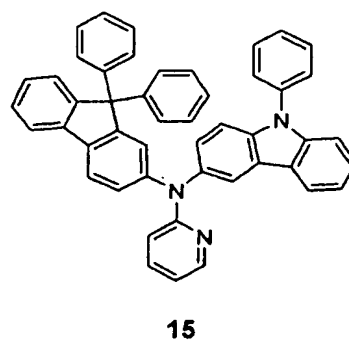
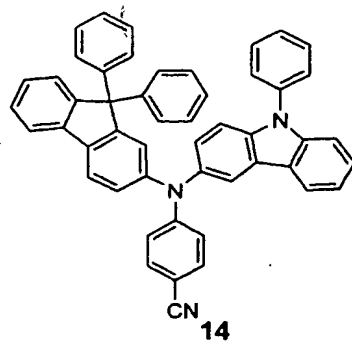
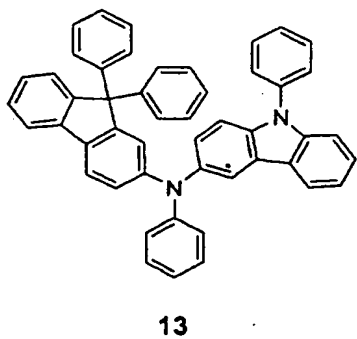
10



20



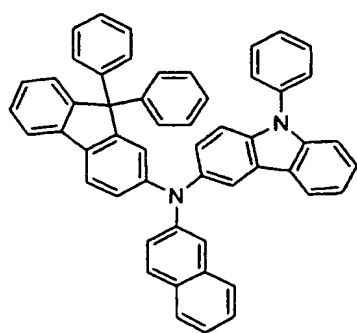
30



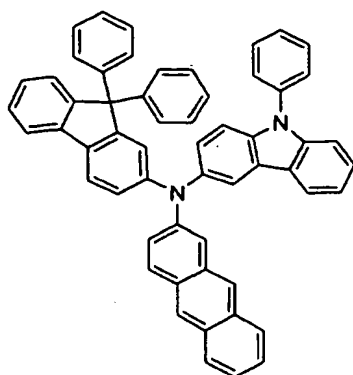
40

【 0 0 3 5 】

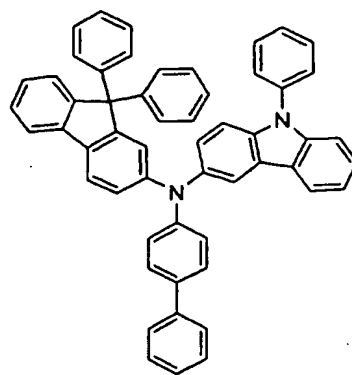
【化 10】



16

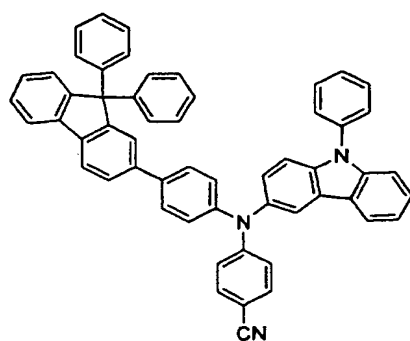


17

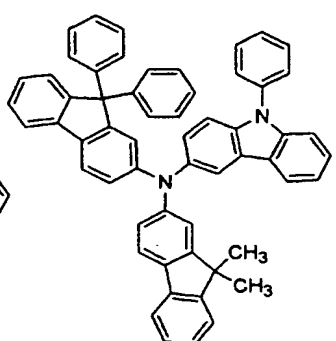


18

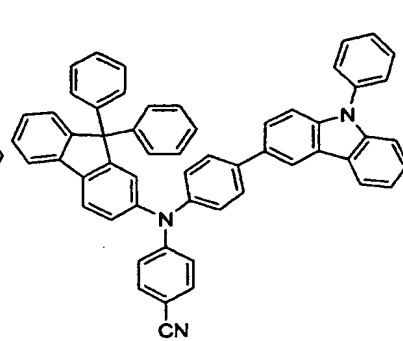
10



19

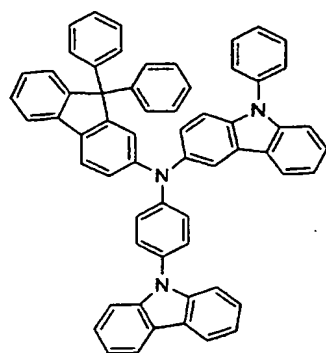


20

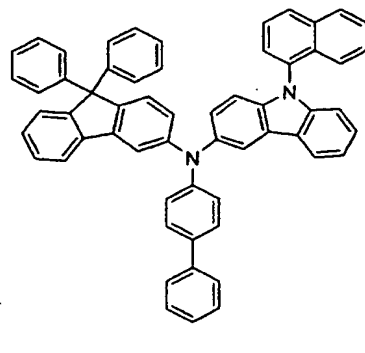


21

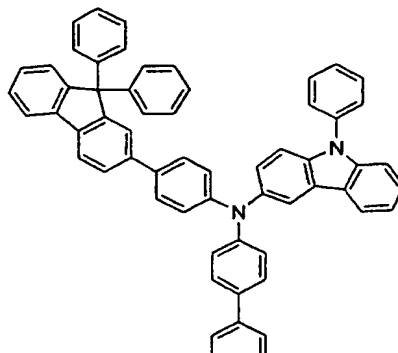
20



22

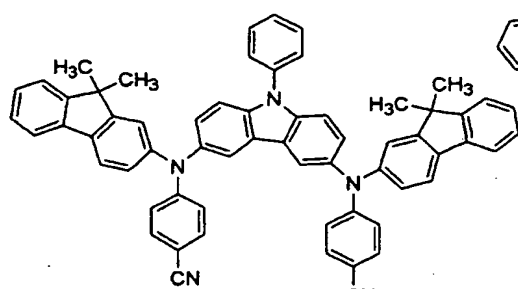


23

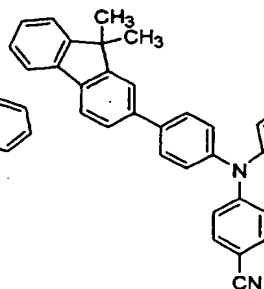


24

30



25

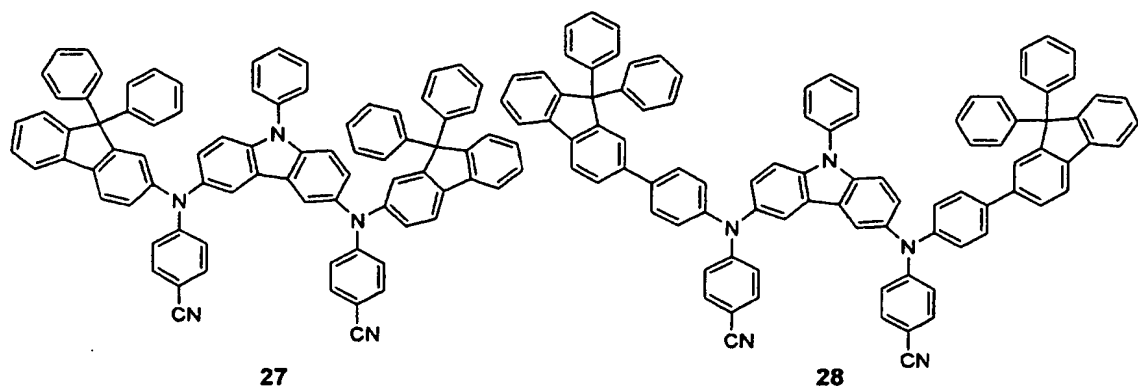


26

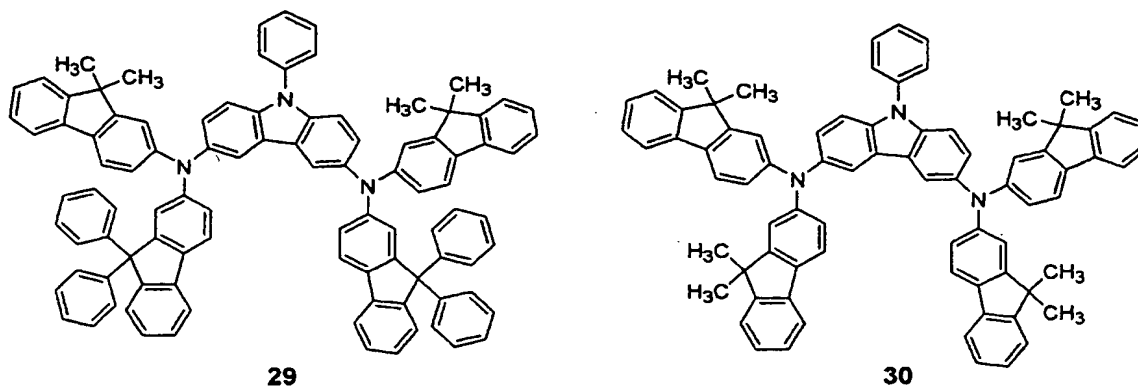
40

【 0 0 3 6 】

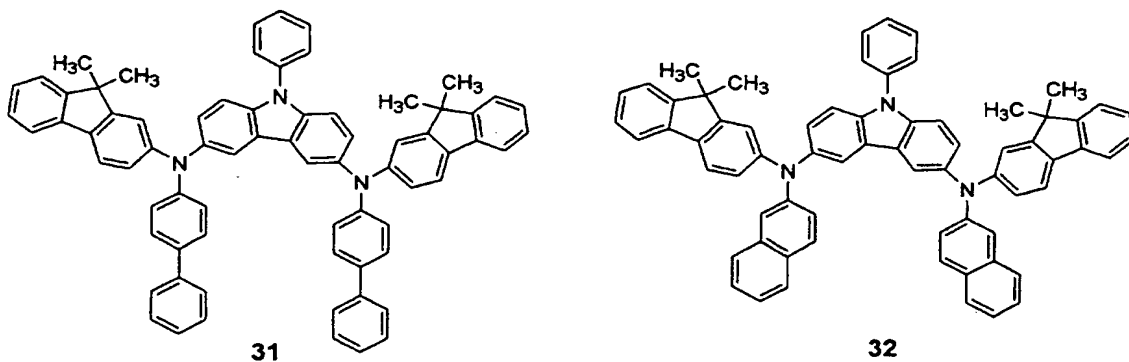
【化 1 1】



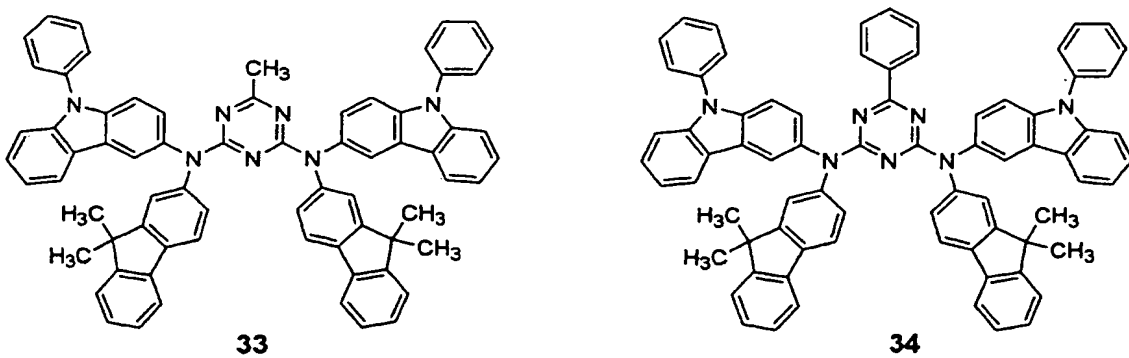
10



20



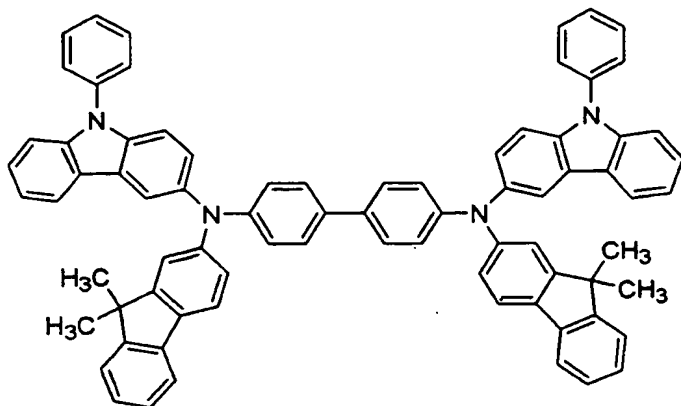
30



40

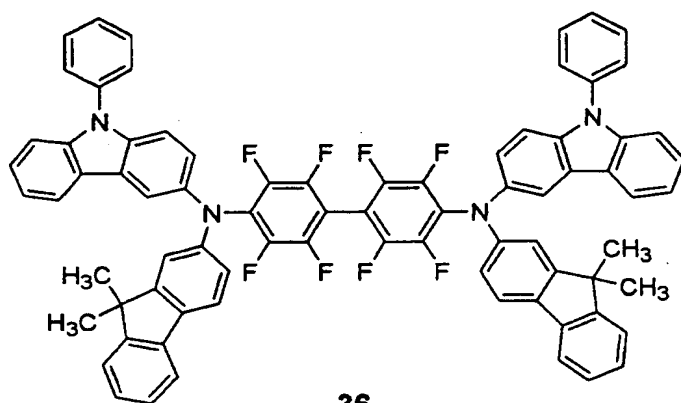
【 0 0 3 7 】

【化 1 2】



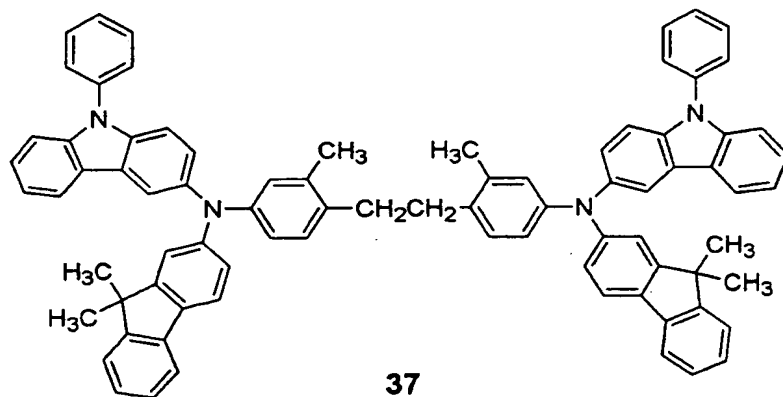
35

10



36

20



37

30

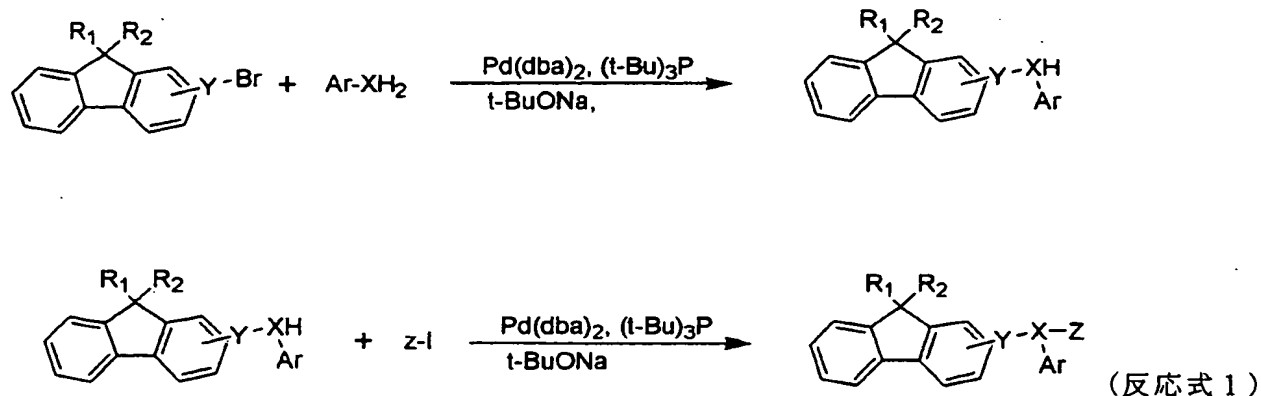
【 0 0 3 8 】

40

化学式 1 で示されるフルオレン系化合物の製造方法について説明する。化学式 1 において、X が N である場合を例として説明する。

【 0 0 3 9 】

【化 1 3】



10

【 0 0 4 0 】

前記反応式 1 を参照し、臭化フルオレン化合物を $Ar-XH_2$ と反応させた後、それを $Z-I$ のような Z 含有のヨード化物と反応させ、化学式 1 で示される化合物を得る。このような反応で、 $Z-I$ 以外に $Z-Br$ 、 $Z-Cl$ などを使用でき、臭化フルオレン化合物以外に、塩素化フルオレン化合物などのハロゲン化フルオレン化合物を使用できる。

【 0 0 4 1 】

以下、本発明による有機 EL 素子の製造方法を説明する。

20

【 0 0 4 2 】

図 1 は、一般的な有機 EL 素子の構造を示す断面図である。

【 0 0 4 3 】

まず、基板の上部に、高い仕事関数を有する第 1 電極用の物質を蒸着法、またはスパッタリング法により形成し、第 1 電極として使用する。ここで、基板としては、一般的な有機 EL 素子で使われる基板を使用するが、機械的強度、熱的安定性、透明性、表面平滑性、取り扱い容易性及び防水性に優れるガラス基板、または透明プラスチック基板が望ましい。そして、第 1 電極用の物質としては、透明で伝導性に優れる酸化インジウムスズ (ITO)、酸化インジウム亜鉛 (IZO)、酸化スズ (SnO_2)、酸化亜鉛 (ZnO) などを使用する。

30

【 0 0 4 4 】

次いで、前記第 1 電極の上部に、正孔注入層 (Hole Injection Layer: HIL) 用の物質を真空蒸着法、スピンコーティング法、キャスト法、または LB (Langmuir-Blodgett) 法などにより形成できるが、均一な膜質を得易く、また、ピン正孔が発生し難いという点で、真空蒸着法により形成することが望ましい。真空蒸着法により HIL を形成する場合、その蒸着条件は、HIL 用の物質として使用する化合物、目的とする HIL の構造及び熱的特性などによって異なるが、一般的に、蒸着温度 50 ないし 500℃、真空度 10^{-8} ないし 10^{-3} torr、蒸着速度 0.01 ないし 100 Å/sec、膜厚は、通常 10 Å ないし 5 μm の範囲で適切に選択することが望ましい。

40

【 0 0 4 5 】

前記 HIL 用の物質としては、特に制限されず、本特許に参照として記載された米国特許第 4,356,429 号明細書に開示された銅フタロシアニンなどのフタロシアニン化合物、またはスターバースト型のアミン誘導体類である TCTA、m-MTDATA、m-MTDAPB (Advanced Material, 6, p. 677 (1994)) などを HIL として使用できる。

【 0 0 4 6 】

次に、前記 HIL の上部に、HTL 用の物質を真空蒸着法、スピンコーティング法、キャスト法、または LB 法などにより形成できるが、均一な膜質を得易く、また、ピン正孔が発生し難いという点で、真空蒸着法により形成することが望ましい。真空蒸着法により

50

H T Lを形成する場合、その蒸着条件は、使用する化合物によって異なるが、一般的に、H I Lの形成とほぼ同一な条件範囲のうちから選択される。前記H T L用の物質は、特に制限されず、本発明によるフルオレン系化合物を使用するか、またはH T Lに使われている公知のものから任意に選択して使用できる。例えば、N-フェニルカルバゾール、ポリビニルカルバゾールなどのカルバゾール誘導体、N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニル-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン(T P D)、N, N'-ジ(ナフタレン-1-イル)-N, N'-ジフェニルベンチジン(α -N P D)などの芳香族の縮合環を有する一般的なアミン誘導体などが使われる。

【 0 0 4 7 】

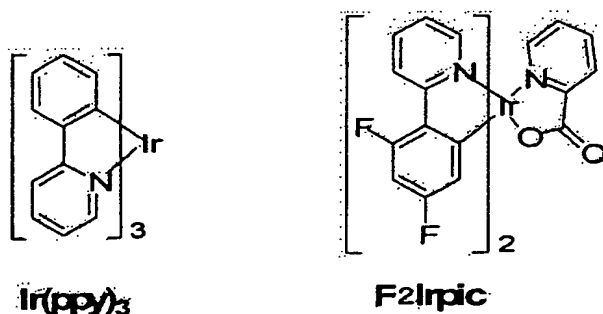
前記H T Lの上部に、E M L用の物質を真空蒸着法、スピンコーティング法、キャスト 10
法、L B法などの方法により形成できるが、均一な膜質を得易く、また、ピン正孔が発生し難いという点で、真空蒸着法により形成することが望ましい。真空蒸着法によりE M Lを形成する場合、その蒸着条件は、使用する化合物によって異なるが、一般的に、H I Lの形成とほぼ同一な条件範囲のうちから選択される。E M L用の物質は、特に制限されず、本発明の化学式1で示される化合物を単独に使用するか、またはホストとして使用できる。

【 0 0 4 8 】

前記化学式1で示される化合物を発光ホストとして使用する場合、燐光または蛍光ドーパントを共に使用してE M Lを形成できる。この際、蛍光ドーパントとしては、出光社から購入可能なI D E 1 0 2またはI D E 1 0 5を使用でき、燐光ドーパントとしては、緑 20
色燐光ドーパントであるI r (p p y)₃ (f a c トリ(2-フェニルピリジン)イリジウム) (下記の化学式を参照)、青色燐光ドーパントであるF 2 I r p i c (イリジウム(I I I)ビス[4, 6-ジフルオロフェニル]-ピリジナト-N, C²⁻)ピコリネート) (下記の化学式を参照)、U D C (U n i v e r s a l D i s p l a y C o r p o r a t i o n)社の赤色燐光ドーパントであるR D 6 1が、共通真空蒸着(v a c u u m c o - d e p o s i t) (ドーピング)されうる。

【 0 0 4 9 】

【化14】



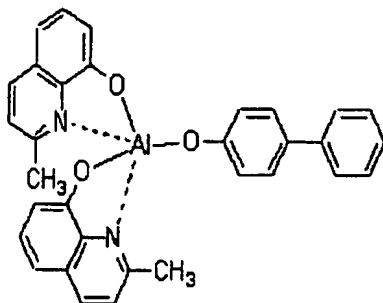
【 0 0 5 0 】

ドーパントのドーピング濃度は、特に制限されずが、ホスト100質量部に対し、ドー 40
パントの濃度は、0.01~15質量部であることが望ましい。若し、ドーパントの含量が0.01質量部の未満である場合には、ドーパント量が十分でなく、発色が正しく行われず、一方、15質量部を超える場合には、濃度消光現象により効率が急激に減少して望ましくない。E M Lに燐光ドーパントと共に使用する場合には、三重項の励起子または正孔がE T Lに拡散される現象を防止するために、正孔抑制層(H o l d e B l o c k i n g L a y e r : H B L)をさらに真空蒸着法、またはスピンコーティング法により積層させることが望ましい。この際、使用できる正孔抑制の物質は、特に制限されず、正孔抑制の物質として使われている公知のものから任意に選択して利用できる。例えば、オキサジアゾール誘導体やトリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、または本特許に参照として挙げられた特開平11-329734(A1)号公報に記載されている正孔抑制の 50

物質などを挙げられ、代表的に下記構造式の B a l q、フェナントロリン系化合物（例：UDC社のBCP）などが使われる。

【 0 0 5 1 】

【 化 1 5 】



B A l q

10

【 0 0 5 2 】

E T L は、真空蒸着法、またはスピンコーティング法、キャスト法などにより形成されるが、真空蒸着法により形成することが望ましい。この E T L 用の物質は、電子注入電極（カソード）から注入された電子を安定に輸送する機能を行うものであり、特に制限されず、キノリン誘導体、特に、トリス（8-キノリノレート）アルミニウム（A l q 3）を使用できる。また、E T L の上部に、カソードから電子の注入を容易にする機能を有する物質である電子注入層（E l e c t r o n I n j e c t i o n L a y e r : E I L）が積層され、これは、特に物質を制限しない。E I L としては、L i F、N a C l、C s F、L i₂O、B a O などの物質を利用できる。前記 H B L、E T L、E I L の蒸着条件は、使用する化合物によって異なるが、一般的に、H I L の形成とほぼ同一な条件範囲のうちから選択される。

20

【 0 0 5 3 】

最後に、E I L の上部に、カソード形成用の金属を真空蒸着法やスパッタリング法などにより形成し、第 2 電極として使用する。ここで、第 2 電極の形成用の金属としては、低い仕事関数を有する金属、合金、電気伝導性の化合物、及びそれらの混合物を使用できる。具体例としては、リチウム（L i）、マグネシウム（M g）、アルミニウム（A l）、アルミニウム-リチウム（A l - L i）、カルシウム（C a）、マグネシウム-インジウム（M g - I n）、マグネシウム-銀（M g - A g）などを挙げることができる。また、前面発光素子を得るために、I T O、I Z O を使用した透過型カソードを使用することもある。

30

【 0 0 5 4 】

本発明の有機 E L 素子は、図 1 に示されたアノード、H I L、H T L、E M L、E T L、E I L、カソード構造の有機 E L 素子だけでなく、多様な構造の有機 E L 素子が可能であり、必要によって 1 層または 2 層の中間層をさらに形成することも可能である。H I L、E I L、H B L などは、必ずしも必要ではないが、それらの層を形成することによって、発光効率を向上させうる。

40

【 実施例 】

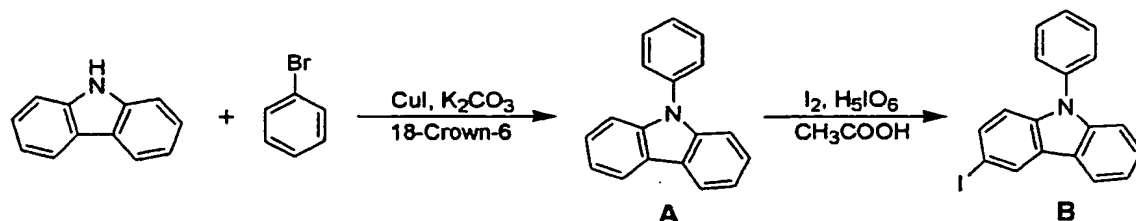
【 0 0 5 5 】

以下、本発明の少なくとも一つ以上のフルオレン誘導体と、一つ以上のカルバゾール誘導体とを、側鎖として有する有機発光化合物の代表例である前記化合物 1 4 の望ましい合成例、及び実施例を具体的に示すが、本発明が下記の実施例で限定されるものではない。前記化学式 1、2 または 3 で示される化合物は、発光特性及び正孔伝達特性が優れた発光物質として青色発光物質、及び緑色、赤色燐光、蛍光ホスト物質として有用し、正孔輸送物質としても使用可能である。

【 0 0 5 6 】

50

【実施例 1】
 【0057】
 【化 16】



10

【0058】

(中間体 A の合成)

カルバゾール 3.344 g (20 mmol) を DMPU (1, 3-ジメチル-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノン) 40 mL に加えた後、ここに、CuI 0.761 g (4 mmol)、炭酸カリウム 11.057 g (80 mmol)、18-クラウン-6 0.1 g (4 mmol) を加えた。次いで、170℃で20時間に攪拌した後、常温に冷却し、溶媒を減圧蒸留して除去し、ジクロロメタン 100 mL を加えて溶解した後、水を加えて複数回洗浄した。洗浄されたジクロロメタン層を硫化マグネシウムで乾燥させた後、減圧乾燥して粗生成物を得、シリカゲルカラムクロマトグラフィで分離精製し、中間体 A をヘキサンで再結晶して、中間体 A を固体として 3.28 g (収率 67%) 得た。

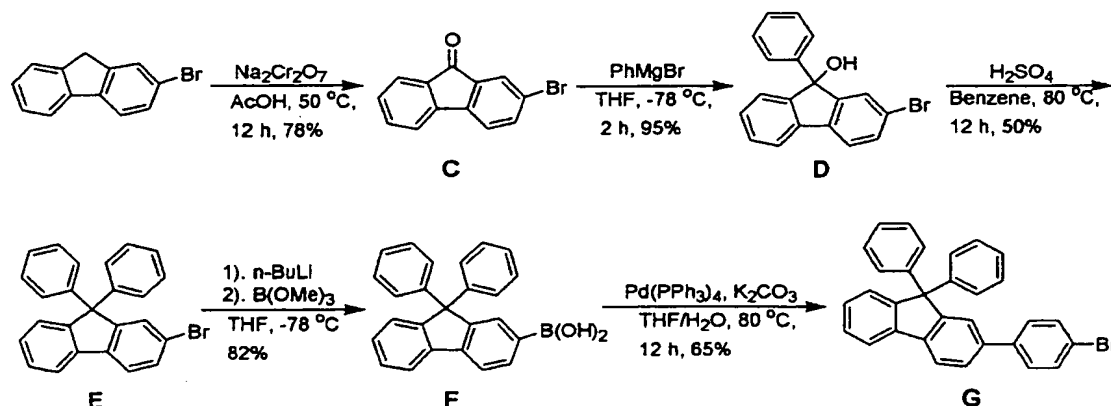
【0059】

(中間体 B の合成)

中間体 A 2.433 g (10 mmol) を 80% 酢酸 100 mL に加えた後、ここに、ヨード (I₂) 1.357 g (5.35 mmol) と、オルト過ヨウ素酸 (H₅IO₆) 0.333 g (1.46 mmol) を固体状態で加えた後、窒素雰囲気下で 80℃、2 時間攪拌した。反応終了後、エチルエーテル (50 mL) で三回抽出した後、集められた有機層を酸化マグネシウムで乾燥し、溶媒を蒸発して得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィで分離精製して、中間体 B 3.23 g (収率 87%) を得た。

【0060】

【化 17】



40

【0061】

(中間体 C の合成)

2-ブロモフルオレン 13 g (53 mmol) を酢酸 60 mL に溶かし、重クロム酸ナトリウム 60 g (200 mmol) を 0℃でゆっくり添加した。12 時間後に、混

50

合物に蒸留水 200 mL を添加し、十分に攪拌した。生成した黄色固体を濾過し、乾燥して中間体 C 10 g (収率 78%) を得た。

[0 0 6 2]

(中間体 D の合成)

中間体 C 8 g (31.6 mmol) を THF (テトラヒドロフラン) 60 mL に溶かし、 -78°C で 1 M フェニルマグネシウムブロマイド 38 mL (38 mmol) をゆっくり添加した。2 時間後に、温度を常温に維持し、5 時間攪拌した。塩化アンモニウム水溶液 50 mL で薄めた後、エチルアセテート (40 mL) で三回抽出した。集められた有機層を酸化マグネシウムで乾燥し、溶媒を蒸発して得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィで分離精製して、中間体 D 10 g (収率 95%) を得た。中間体 D の構造は、 ^1H -NMR で確認した。

[0 0 6 3]

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm) 7.64 (d, 1H), 7.54-7.47 (m, 2H), 7.44 (d, 1H), 7.39-7.33 (m, 3H), 7.30-7.23 (m, 5H), 2.46 (s, 1H)

(中間体 E の合成)

中間体 D 10 g (30 mmol) をベンゼン 60 mL に溶かし、濃厚な硫酸 2.4 mL (45 mmol) を少量のベンゼンに希釈して添加した。 80°C で 5 時間攪拌した後、ベンゼンを蒸発させて残った濾液に 1 N 水酸化ナトリウム水溶液を添加して、pH 7 にした後、エチルアセテート (40 mL) で三回抽出した。集められた有機層を酸化マグネシウムで乾燥し、溶媒を蒸発して得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィで分離精製して、中間体 E 6 g (収率 50%) を得た。

[0 0 6 4]

(中間体 F の合成)

中間体 E 460 mg (1.16 mmol) を THF 5 mL に溶かした後、 -78°C でノルマルヘキサンに溶けている 2.5 M ノルマルブチリチウム 0.61 mL (1.5 mmol) を滴ずつ滴加した後、2 時間攪拌した。ホウ酸トリメチル 0.33 mL (2.9 mmol) を前記の反応液に入れた後、同じ温度で 3 時間、常温で 12 時間攪拌した。12 M 塩酸水溶液で混合物の pH を 1 に合せ、常温で 2 時間攪拌し、4 M NaOH 水溶液で pH 14 に合せた後、ジエチルエーテル (10 mL) で三回抽出した。集められた有機層を酸化マグネシウムで乾燥し、溶媒を蒸発して得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィで分離精製して、中間体 F を白色固体 345 mg (収率 82%) を得た。

[0 0 6 5]

(中間体 G の合成)

中間体 F 344 mg (0.95 mmol) と、1,4-ジブロモベンゼン 560 mg (2.37 mmol) とを THF 10 mL に溶かした後、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 22 mg (0.02 mmol) を加え、炭酸カリウム 660 mg (4.8 mmol) を 8 mL の蒸留水に溶かした水溶液を加え、 75°C で 12 時間攪拌した。

40

[0 0 6 6]

反応混合物をエチルアセテートの 15 mL で三回抽出した後、集められた有機層を酸化マグネシウムで乾燥し、溶媒を蒸発して得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィで分離精製して、中間体 G 290 mg (収率 65%) を得た。構造は、 ^1H -NMR で確認した。

[0 0 6 7]

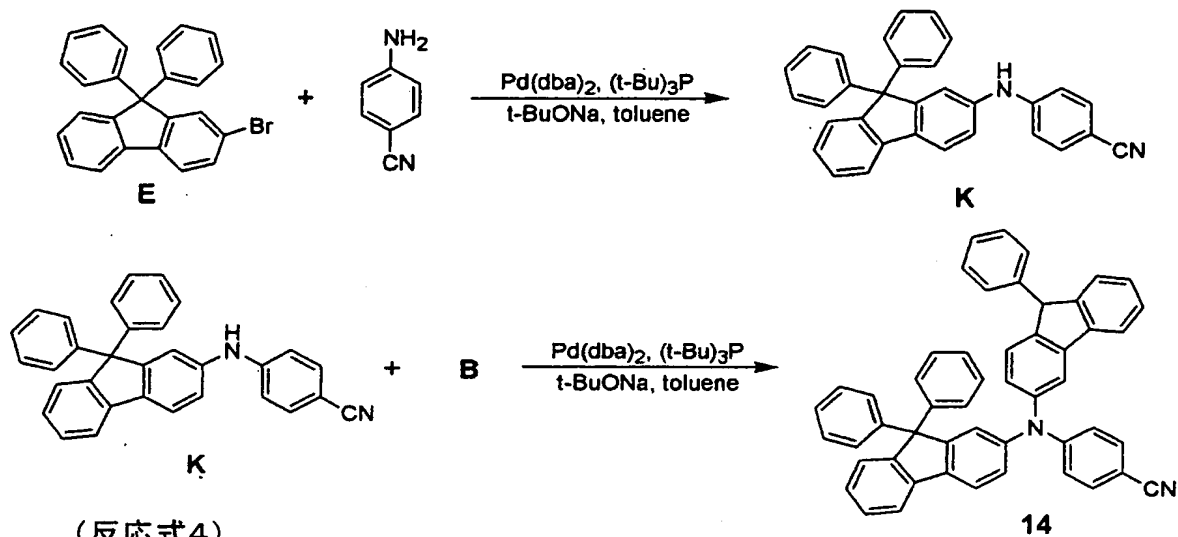
^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm) 7.79 (dd, 1H), 7.77 (dd, 1H), 7.57 (d, 1H), 7.54 (dd, 1H), 7.49 (dd, 2H), 7.42-7.37 (m, 3H), 7.35 (dd, 1H), 7.27 (dt, 1H), 7.25-7.19 (m, 10H);

50

^{13}C -NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm) 152.0, 151.8, 145.8, 140.2, 139.8, 139.6, 139.5, 131.8, 128.7, 128.3, 128.1, 127.9, 127.6, 126.7, 126.5, 126.3, 124.7, 120.5, 120.3, 65.6

[0068]

[化18]



[0069]

(中間体Kの合成)

中間体E 340 mg (0.856 mmol) と、4-アミノベンゾニトリル 142 mg (1.2 mmol) とをトルエン 5 mL に溶かした後、ここに、*t*-BuONa 0.144 g (1.5 mmol)、Pd(dba)₂ 0.018 g (0.02 mmol)、(t-Bu)₃P 0.004~0.006 g (0.02~0.03 mmol) を加え、80℃で5時間攪拌した。反応液をエチルエーテル 20 mL で三回抽出した。集められた有機層を酸化マグネシウムで乾燥し、溶媒を蒸発して得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィで分離精製して、中間体K 0.27 g (収率73%) を得た。

[0070]

(化合物14の合成)

中間体K 267 mg (0.614 mmol) と、中間体B 0.332 g (0.9 mmol) とをトルエン 10 mL に溶かした後、ここに、*t*-BuONa 0.44 g (1.5 mmol)、Pd(dba)₂ 0.018 g (0.02 mmol)、(t-Bu)₃P 0.004~0.006 g (0.02~0.03 mmol) を加え、90℃で6時間攪拌した。

[0071]

反応混合物をエチルエーテル 30 mL で三回抽出して、有機層を集めた。集められた有機層を酸化マグネシウムで乾燥し、溶媒を蒸発して得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィで分離精製して、化合物14 0.236 g (収率57%) を得た。構造は、 ^1H -NMRで確認した。

[0072]

^1H -NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) 7.97 (d, 1H), 7.90 (d, 1H), 7.69 (d, 1H), 7.65 (d, 1H), 7.60 (d, 2H), 7.56 (dd, 2H), 7.48 (m, 1H), 7.40 (d, 2H), 7.35 (m, 6H), 7.24 (m, 3H), 7.16 (m, 10H), 7.11 (dd, 1H), 6.93 (d, 2H)

(実施例1)

アノードは、ITOガラス基板（コーニング社、表面抵抗： $15\Omega/\text{cm}^2$ 、厚さ： 1200\AA ）を $50\text{mm}\times 50\text{mm}\times 0.7\text{mm}$ の大きさにカットして、イソプロピルアルコールと純水の中で、各5分間超音波洗浄した後、30分間紫外線を照射し、オゾンに露出させて洗浄し、真空蒸着装置にこのガラス基板を設置した。

【0073】

前記基板の上部に、まず、HILとしてIDE406（出光社製）を真空蒸着して 600\AA の厚さに形成した。次いで、正孔輸送性の化合物として、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル（以下、NPB）を 300\AA の厚さに真空蒸着して、HTLを形成した。

【0074】

前述したように、HTLを形成した後、このHTLの上部に、化合物14を燐光ホストとして、緑色燐光ドーパントであるIr(ppy)₃を質量比93:7で同時蒸着して、 300\AA の厚さにEMLを形成した。次いで、EILにAlq₃を 300\AA の厚さに蒸着した後、このETLの上部に、ハロゲン化アルカリ金属であるEILとしてLiFを 10\AA の厚さに蒸着し、Alを 3000\AA の厚さに真空蒸着し、LiF/Al電極を形成することによって、有機EL素子を製造した。

【0075】

前記有機EL素子の色座標、輝度、発光効率などの特性を調べた結果、直流電圧6Vで電流密度 $31.46\text{mA}/\text{cm}^2$ 、発光輝度 $2,000\text{cd}/\text{m}^2$ の高輝度を表し、色座標は、(0.30, 0.60)であり、発光効率は、 $6.5\text{cd}/\text{A}$ であった。

【0076】

（比較例1）

EMLの形成時、燐光ホストである化合物14の代わりにCBPを使用して、緑色燐光ドーパントであるIr(ppy)₃と質量比93:7で同時蒸着したことを除いては、実施例1と同一方法によって実施して、有機EL素子を製作した。

【0077】

前記有機EL素子の色座標、輝度、発光効率などの特性を調べた結果、直流電圧6Vで電流密度 $5.17\text{mA}/\text{cm}^2$ 、発光輝度 $1,168\text{cd}/\text{m}^2$ の輝度を表し、色座標は、(0.30, 0.60)と同一であり、発光効率は、 $22.4\text{cd}/\text{A}$ であった。

【0078】

前述したように、本発明による化合物14を緑色燐光ホストとして使用した結果、電荷の輸送能力が非常に向上することによって、駆動電圧が1V低くなり、同一な駆動電圧で輝度値が非常に増加することを確認できた。同一な駆動電圧下での輝度値の比較結果を図2に示す。図2を参照すると、化合物14を使用した実施例1の場合が、比較例1の場合より駆動電圧（ターンオン電圧）が低く、同一な駆動電圧での輝度向上が見えることが分かった。

【0079】

（実施例2）

アノードとしてITOガラス基板（コーニング社、表面抵抗： $15\Omega/\text{cm}^2$ 、厚さ： 1200\AA ）を $50\text{mm}\times 50\text{mm}\times 0.7\text{mm}$ の大きさにカットして、イソプロピルアルコールと純水の中で、各5分間超音波洗浄した後、30分間紫外線を照射し、オゾンに露出させて洗浄し、真空蒸着装置にこのガラス基板を設置した。

【0080】

前記基板の上部に、まず、HILとしてIDE406（出光社製）を真空蒸着して 600\AA の厚さに形成した。次いで、正孔輸送性の化合物として、NPBを 300\AA の厚さに真空蒸着してHTLを形成した。HTLを形成した後、このHTLの上部に、化合物14を燐光ホストとして、赤色燐光ドーパントであるUDC社のRD61を質量比90:10で同時蒸着して、 300\AA の厚さにEMLを形成した。

【0081】

次いで、EILにAlq₃を 300\AA の厚さに蒸着した後、このETLの上部に、ハロ

10

20

30

40

50

ゲン化アルカリ金属であるEILとしてLiFを10Åの厚さに蒸着し、Alを3000Åの厚さに真空蒸着して、LiF/Al電極を形成することによって、図1に示したように、有機EL素子を製造した。

【0082】

前記有機EL素子の色座標、輝度、発光効率などの特性を調べた結果、直流電圧5Vで電流密度23.44mA/cm²、発光輝度1,979cd/m²の高輝度を表し、色座標は、(0.62, 0.38)であり、発光効率は、8.44cd/Aであった。

【0083】

(比較例2)

有機EMLの形成時、燐光ホストCBPと赤色燐光ドーパントであるRD61とを90:10の混合質量比で同時蒸着したことを除いては、実施例2と同一方法によって実施して、有機EL素子を製作した。

【0084】

前記有機EL素子の色座標、輝度、発光効率などの特性を調べた結果、素子は、直流電圧5Vで電流密度4.27mA/cm²、発光輝度423.3cd/m²の輝度を表し、色座標は、(0.62, 0.38)と同一であり、発光効率は、9.92cd/Aであった。

【0085】

前記結果から、本発明の化合物14を赤色燐光ホストとして使用した結果、電荷の輸送能力が非常に向上することによって、駆動電圧が約0.5V低くなり、同一な駆動電圧で輝度値が非常に増加することを確認できた。また、緑色燐光ドーパントのホストとして使用する時とは異なって、発光効率の減少が大きくなり、相対的にさらに良好な結果を得ることができた。同一な駆動電圧下での輝度値の比較結果を図3に示し、これから化合物14を使用した実施例2の場合が、比較例2より駆動電圧(ターンオン電圧)が低く、同一な駆動電圧での輝度向上を示すことを確認できた。

【0086】

一方、ガラス基板(50mm×50mm×1.0mm)の上部に、化合物14とポリメチルメタアクリレート(PMMA)とを15:1の混合質量比でクロロホルムに溶かした後、スピンコーティングして薄膜を形成し、PL(Photoluminescence)スペクトラムを測定した。測定の結果、PL最大ピークは、456nmと現れた。

【0087】

ガラス基板(50mm×50mm×1.0mm)の上部に、化合物14とPMMAとを15:1の混合質量比でクロロホルムに溶かした高分子溶液に、緑色燐光ドーパントであるIr(ppy)₃を溶かした後、スピンコーティングして薄膜を形成し、この薄膜のPLスペクトラムを測定した。

【0088】

測定の結果、薄膜状態でエネルギー転移がよく起こることを確認でき、同様な方式で赤色燐光ドーパントであるRD61を5質量部使用して、化合物14のPMMA高分子溶液に溶かした後、スピンコーティングして形成された薄膜のPLスペクトラムを測定して、エネルギー転移が容易に起こることを確認した。それらのそれぞれの測定結果を図4に示す。

【図面の簡単な説明】

【0089】

【図1】本発明の有機EL素子の構造を概略的に示す図面である。

【図2】本発明の実施例1及び比較例1によって有機EL素子において、電圧・輝度の関係の一例を示すグラフである。

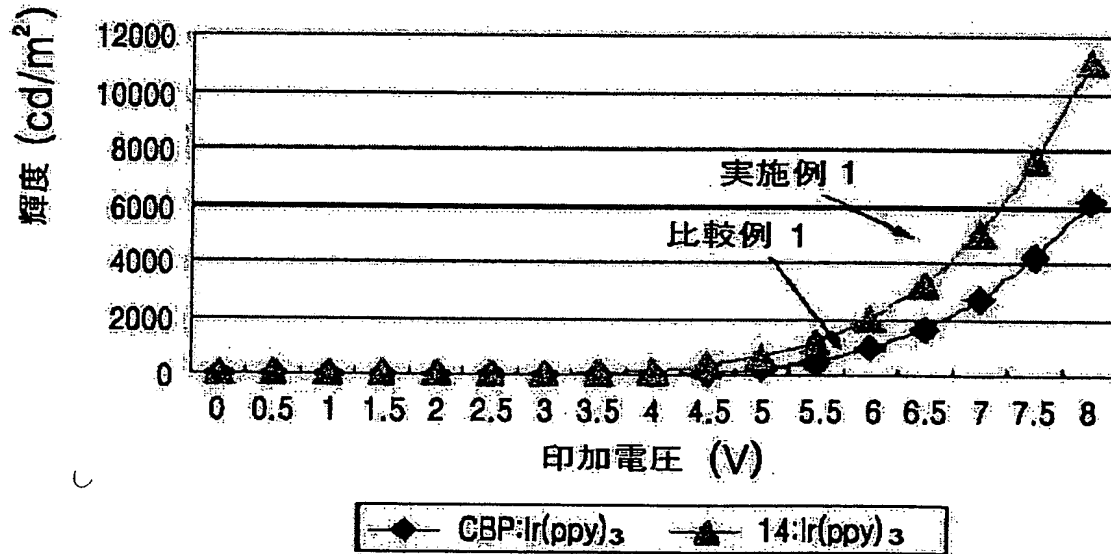
【図3】本発明の実施例2及び比較例2によって有機EL素子において、電圧・輝度の関係の一例を示すグラフである。

【図4】本発明による有機EL化合物のPLスペクトラムの一例を示す図面である。

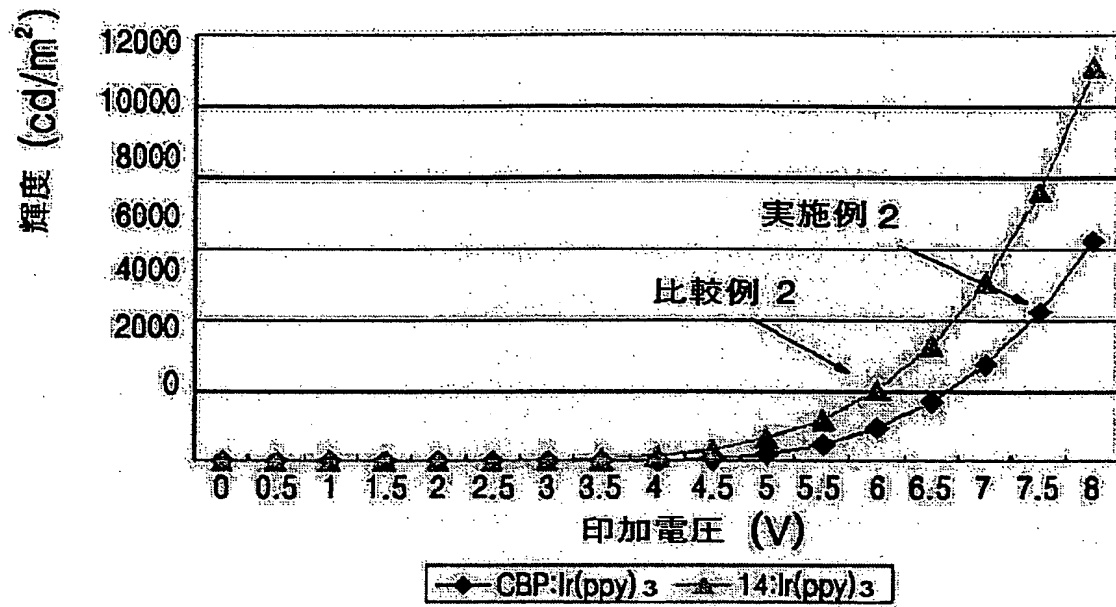
【 図 1 】



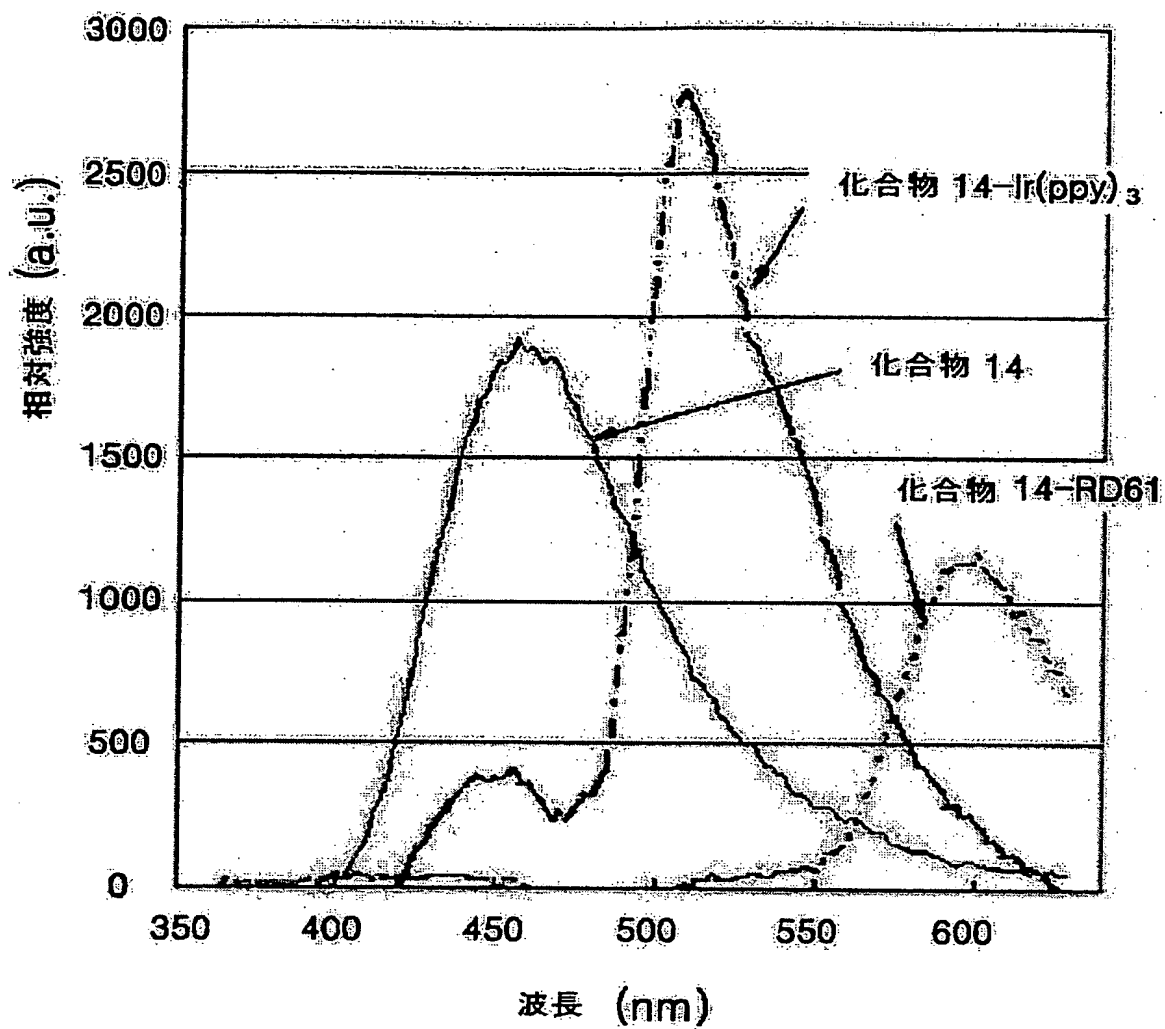
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 0 7 F 5/02	C 0 7 F 5/02	A
C 0 7 F 9/572	C 0 7 F 9/572	A
C 0 9 K 11/06	C 0 9 K 11/06	6 4 5
H 0 5 B 33/14	C 0 9 K 11/06	6 5 0
H 0 5 B 33/22	C 0 9 K 11/06	6 6 0
	C 0 9 K 11/06	6 9 0
	H 0 5 B 33/14	B
	H 0 5 B 33/22	D

(72)発明者 李 錫 宗

大韓民国京畿道水原市靈通区▲しん▼洞 5 7 5 番地 三星エスディアイ株式会社内

(72)発明者 金 榮 國

大韓民国京畿道水原市靈通区▲しん▼洞 5 7 5 番地 三星エスディアイ株式会社内

(72)発明者 梁 承 ▲かく▼

大韓民国京畿道水原市靈通区▲しん▼洞 5 7 5 番地 三星エスディアイ株式会社内

(72)発明者 金 喜 ▲けん▼

大韓民国京畿道水原市靈通区▲しん▼洞 5 7 5 番地 三星エスディアイ株式会社内

F ターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 AB06 AB11 DB03 FA01

4C063 AA01 AA03 BB09 CC12 CC22 CC43 DD08 EE10

4C204 BB05 BB09 CB25 DB01 EB01 FB07 FB08 GB13 GB32

4H048 AA01 AA03 AB91 VA32 VA75 VB10

4H050 AA01 AA03 AB91